

THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS BASED ON VINYLAROMATIC POLYMERS OF SYNDIOTACTIC STRUCTURE, THERMOPLASTIC POLYAMIDES AND POLYPHENYLENE ETHERS MODIFIED WITH POLAR GROUPS**Publication number:** EP0851895**Publication date:** 1998-07-08**Inventor:** WUENSCH JOSEF (DE); WEBER MARTIN (DE); ALTSTAEDT VOLKER (DE); GOTTSCHALK AXEL (DE); FISCH HERBERT (DE)**Applicant:** BASF AG (DE)**Classification:****- International:** *C08L25/06; C08L71/12; C08L77/00; C08L25/00; C08L71/00; C08L77/00*; (IPC1-7): C08L25/06; C08L71/12; C08L77/00; C08L25/06; C08L71/12; C08L77/00**- European:** C08L25/06; C08L71/12C; C08L77/00**Application number:** EP19960932526 19960913**Priority number(s):** DE19951035400 19950923; WO1996EP04033 19960913**Also published as:**

WO9711124 (A1)

EP0851895 (A0)

DE19535400 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for EP0851895

Abstract of corresponding document: **DE19535400**

The disclosure pertains to thermoplastic moulding materials containing the following components: A) 5-97.8 wt.% vinylaromatic polymer of syndiotactic structure; B) 2-94.8 wt.% thermoplastic polyamide; C) 0.1-50 wt.% polyphenylene ether modified with polar groups; D) 0.1-25 wt.% additives or process auxiliary agents or mixtures of these; E) 0-20 wt.% a flame-proofing agent; F) 0-50 wt.% rubber-elastic polymerisate; and G) 0-50 wt.% fibrous or particulate fillers or mixtures thereof.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 35 400 A 1

②1 Aktenzeichen: 195 35 400.1
②2 Anmeldetag: 23. 9. 95
④3 Offenlegungstag: 27. 3. 97

⑥1 Int. Cl.⁸:
C 08 L 25/00
C 08 L 77/00
C 08 L 71/12
C 08 L 21/00
D 01 F 6/56
// (C 08 L 71/12, 51:08)
(C 08 L 21/00, 53:00,
51:00, 23:16,
67:02) C 08 K 5/521,
5/5397, C 08 J 5/00,
5/18, D 01 F 6/90, 6/94

DE 195 35 400 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Wünsch, Josef, Dr., 67105 Schfferstadt, DE; Weber,
Martin, Dr., 67433 Neustadt, DE; Altstadt, Volker, Dr.,
64579 Gernsheim, DE; Gottschalk, Axel, Dr., 67435
Neustadt, DE; Fisch, Herbert, Dr., 67157
Wachenheim, DE

⑥4 Thermoplastische Formmassen auf der Basis von vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur, thermoplastischen Polyamiden und mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethern

⑥7 Thermoplastische Formmassen, enthaltend
A) 5 bis 97,8 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur,
B) 2 bis 94,8 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
C) 0,1 bis 50 Gew.-% eines mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethers,
D) 0,1 bis 25 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen,
E) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,
F) 0 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats und
G) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.

DE 195 35 400 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend

- 5 A) 5 bis 97,8 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur,
- B) 2 bis 94,8 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
- C) 0,1 bis 50 Gew.-% eines mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethers,
- D) 0,1 bis 25 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen,
- E) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,
- 10 F) 0 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats und
- G) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern sowie die daraus erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper.

- 15 Aus der EP-A 314 146 sind Zusammensetzungen bekannt, die aus syndiotaktischem Polystyrol (s-PS) und Polyphenylenethern (PPE) bestehen. Hierbei werden mehrphasige Polymersysteme erhalten, die aber sehr spröde sind und im Vergleich zu s-PS eine schlechtere Wärmeformbeständigkeit aufweisen.

Die EP-A 546 497 beschreibt Zusammensetzung aus s-PS, anorganischen Füllstoffen und modifiziertem PPE. Hierbei ist jedoch das Material ebenfalls spröde.

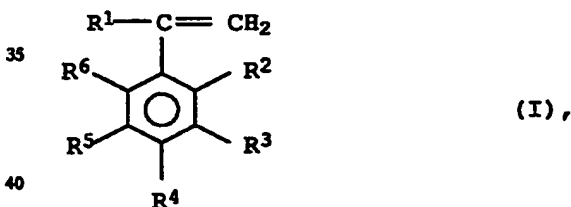
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuweichen und thermoplastische Formmassen zur Verfügung zu stellen, die hochtemperaturbeständig sind, dimensionsstabil, eine hohe Steifigkeit und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gefunden.

- 25 Weiterhin wurde die Verwendung der thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern gefunden sowie die daraus erhältlichen Fasern, Folien und Formkörper.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen enthalten als Komponente A) 5 bis 97,8 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 96,3 Gew.-%, insbesondere 25 bis 93,7 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur. Der Begriff "mit syndiotaktischer Struktur" bedeutet hier, daß die Polymeren im wesentlichen syndiotaktisch sind, d. h. der syndiotaktische Anteil bestimmt nach ^{13}C -NMR ist größer als 50%,
- 30 bevorzugt größer als 60%.

Vorzugsweise ist die Komponente A) aufgebaut aus Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 45 R2 bis R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₆- bis C₁₈-Aryl, Halogen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

Bevorzugt werden vinylaromatische Verbindungen der Formel I eingesetzt, in denen R¹ Wasserstoff bedeutet und

- 50 R² bis R⁶ für Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Chlor, Phenyl, Biphenyl, Naphthalin oder Anthracen stehen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, so daß als Verbindung der allgemeinen Formel I beispielsweise Naphthalinderivate oder Anthracenderivate ergeben.

Beispiele für solche bevorzugte Verbindungen sind:

- 55 Styrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Vinylbiphenyl, Vinyl-naphthalin oder Vinylanthracen. Es können auch Mischungen verschiedener vinylaromatischer Verbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise wird jedoch nur eine vinylaromatische Verbindung verwendet.

Besonders bevorzugte vinylaromatische Verbindungen sind Styrol und p-Methylstyrol.

- 60 Als Komponente A) können auch Mischungen verschiedener vinylaromatischer Polymere mit syndiotaktischer Struktur eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch nur ein vinylaromatisches Polymer verwendet, insbesondere s-PS.

- Vinylaromatische Polymere mit syndiotaktischer Struktur sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A 535 582 beschrieben. Bei der Herstellung geht man vorzugsweise so vor, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel I in Gegenwart eines Metallocenkomplexes und eines Cokatalysators umsetzt. Als Metallocenkomplexe werden insbesondere Pentamethylcyclopentadienyltitantrichlorid, Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl und Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylat verwendet.
- 65 Die vinylaromatischen Polymere mit syndiotaktischer Struktur haben i. a. ein Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittelwert) von 5000 bis 10 000 000, insbesondere von 10 000 bis 2 000 000. Die Molekulargewichtsverteilungen M_w/M_n (M_n ... Zahlenmittelwert) liegen i. a. im Bereich von 1,1 bis 30, vorzugsweise von 1,4 bis 10.

Als Komponente B) enthalten die thermoplastischen Formmassen 2 bis 94,8 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 84,3 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids.

Diese Polyamide sind an sich bekannt und umfassen die teilkristallinen und amorphen Harze mit Molekulargewichten (Gewichtsmittelwerten) von mindestens 5000, die gewöhnlich als Nylon bezeichnet werden. Solche Polyamide sind z. B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben.

Die Polyamide können z. B. durch Kondensation äquimolarer Mengen einer gesättigten oder einer aromatischen Dicarbonsäure mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit einem gesättigten oder aromatischen Diamin, welches bis 14 Kohlenstoffatome aufweist oder durch Kondensation von ω -Aminocarbonsäuren oder Polymerisation von Lactamen hergestellt werden.

Beispiele für Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon 66), Polyhexamethylenazelaensäureamid (Nylon 69), Polyhexamethylensebacinsäureamid (Nylon 610), Polyhexamethylenododecandisäureamid (Nylon 612), die durch Ringöffnung von Lactamen erhaltenen Polyamide wie Polycaprolactam (Nylon 6), Polylaurinsäurelactam, ferner Poly-11-aminoundecansäure und ein Polyamid aus Di(p-aminocyclohexyl)-methan und Dodecandisäure.

Es ist auch möglich, gemäß der Erfindung Polyamide zu verwenden, die durch Copolykondensation von zwei oder mehr der oben genannten Monomeren oder ihrer Komponenten hergestellt worden sind, z. B. Copolymere aus Adipinsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure und Hexamethyldiamin (Polyamid 66/6T) oder Copolymere aus Caprolactam, Terephthalsäure und Hexamethyldiamin (Polyamid 6/6T). Derartige teilaromatische Copolyamide enthalten 40 bis 90 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten. Ein geringer Anteil der Terephthalsäure, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-% der gesamten eingesetzten aromatischen Dicarbonsäuren können durch Isophthalsäure oder andere aromatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise solche, in denen die Carboxylgruppen in para-Stellung stehen, eingesetzt werden.

Neben den Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, enthalten die teilaromatischen Copolyamide Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten und/oder Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten.

Der Anteil an Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten, beträgt bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, während der Anteil der Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere 35 bis 55 Gew.-% beträgt.

Die Copolyamide können auch sowohl Einheiten von ϵ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethyldiamin enthalten; in diesem Fall ist darauf zu achten, daß der Anteil an Einheiten, die frei von aromatischen Gruppen sind, mindestens 10 Gew.-% beträgt, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%. Das Verhältnis der Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam und von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung.

Als besonders vorteilhaft für viele Anwendungszwecke haben sich Polyamide mit 50 bis 80, insbesondere 60 bis 75 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten und 20 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten, erwiesen.

Als besonders vorteilhaft für ternäre Copolyamide haben sich Zusammensetzungen aus 50 bis 70 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin und 10 bis 20 Gew.-% Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten sowie 20 bis 30 Gew.-% Einheiten, die sich von Isophthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, erwiesen.

Die Herstellung der teilaromatischen Copolyamide kann z. B. nach dem in den EP-A 129 195 und EP-A 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Es können auch solche Polyamide eingesetzt werden, die im wesentlichen aufgebaut sind aus Einheiten, die sich von Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und aliphatischen cyclischen Diaminen mit 6 bis 30 C-Atomen ableiten.

Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid, Polyhexamethylensebacinsäureamid und Polycaprolactam sowie Polyamid 6/6T und Polyamid 66/6T. Die Polyamide weisen im allgemeinen eine relative Viskosität von 2,0 bis 5 auf, bestimmt an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C, was einem Molekulargewicht von etwa 15 000 bis 45 000 entspricht.

Polyamide mit einer relativen Viskosität von 2,4 bis 3,5, insbesondere 2,5 bis 3,4 werden bevorzugt verwendet.

Außerdem seien noch Polyamide erwähnt, die z. B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z. B. in den EP-A 38 094, EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Es können auch Mischungen von o.g. Polyamiden eingesetzt werden.

Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% eines mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethers.

Solche mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenether sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 41 29 499 beschrieben.

Bevorzugt werden als Komponente C) mit polaren Gruppen modifizierte Polyphenylenether eingesetzt, die aufgebaut sind aus c₁) 70 bis 99,95 Gew.-% eines Polyphenylenethers,

c₂) 0 bis 25 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,

c₃) 0,05 bis 5 Gew.-% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Doppel- oder Dreifachbindung und mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren, Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureamide, Epoxide, Oxazoline oder Urethane enthält.

Beispiele für Polyphenylenether c₁) sind

- Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylen)ether,
 5 Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2-ethyl-6-stearyloxy-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylen)ether,
 10 Poly(2-ethoxy-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2-chlor-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylen)ether.

Bevorzugt werden Polyphenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, wie

- 15 Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether,
 Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylen)ether und
 20 Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether.

- Beispiele für bevorzugte vinylaromatische Polymere c₂) sind der Monographie von Olabisi, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen. Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische Polymere aus Styrol, Chlorstyrol, α -Methylstyrol und p-Methylstyrol genannt; in untergeordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-% können auch Comonomere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische Polymere sind Polystyrol und schlagzäh modifiziertes Polystyrol. Es versteht sich, daß auch Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A 302 485 beschriebenen Verfahren.

- Geeignete Modifizierungsmittel c₃) sind beispielsweise Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z. B. von C₁- und C₂- bis C₆-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid, Maleinhydrazid. Weiterhin seien beispielsweise N-Vinylpyrrolidon und (Meth)acryloylcaprolactam genannt.

- Eine andere Gruppe von Modifizierungsmitteln umfaßt beispielsweise das Säurechlorid des Trimellitsäureanhydrids, Benzol-1,2-dicarbonsäure-anhydrid-4-carbonsäure-essigsäureanhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, Chlorethanoylsuccinaldehyd, Chlorformylsuccinaldehyd, Zitronensäure und Hydroxysuccinsäure.

- 35 Besonders bevorzugte mit polaren Gruppen modifizierte Polyphenylenether C) in den erfindungsgemäßen Formmassen werden durch Modifizierung mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure erhalten. Derartige Polyphenylenether weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 10 000 bis 80 000, vorzugsweise von 20 000 bis 60 000 auf.

- Dies entspricht einer reduzierten spezifischen Viskosität η_{red} von 0,2 bis 0,9 dl/g, vorzugsweise von 0,35 bis 0,8 und insbesondere 0,45 bis 0,6, gemessen in einer 1-gew.-%igen Lösung in Chloroform bei 25°C nach DIN 53 726.

- Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 12 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen.

- Dies sind beispielsweise Nukleierungsmittel wie Salze von Carbon-, organischen Sulfon- oder Phosphorsäuren, bevorzugt Natriumbenzoat, Aluminiumtris(p-tert.-butylbenzoat), Aluminiumtrisbenzoat, Aluminiumtris(p-carboxymethylbenzoat) und Aluminiumtriscaproat; Antioxidantien wie phenolische Antioxidantien, Phosphite oder Phosphonite, insbesondere Trisnonylphenylphosphit; Stabilisatoren wie sterisch gehinderte Phenole und Hydrochinone.

- Weiterhin können als Komponente D) noch Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente und Weichmacher eingesetzt werden.

- Bevorzugt werden als Komponenten D) 0,3 bis 5 Gew.-% Nukleierungsmittel, 0,3 bis 5 Gew.-% Antioxidantien und 0,2 bis 2 Gew.-% Stabilisatoren zugesetzt.

- Als Komponente E) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 18 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-% eines Flammenschutzmittels enthalten.

- 55 Als Flammenschutzmittel können phosphororganische Verbindungen, wie Phosphate oder Phosphinoxide eingesetzt werden.

- Beispiele für Phosphinoxide sind Triphenylphosphinoxid, Tritolylphosphinoxid, Trisnonylphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-butyl)-phosphinoxid, Tris-(n-hexyl)-phosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid, Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid, Benzylbis(cyclohexyl)-phosphinoxid, Benzylbisphenylphosphinoxid, Phenylbis-(n-hexyl)-phosphinoxid. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Triphenylphosphinoxid, Tricyclohexylphosphinoxid, Tris-(n-octyl)-phosphinoxid oder Tris-(cyanoethyl)-phosphinoxid.

- Als Phosphate kommen vor allem alkyl- und arylsubstituierte Phosphate in Betracht. Beispiele sind Phenylbis-dodecylphosphat, Phenylbisneopentylphosphat, Phenylethylhydrogenphosphat, Phenylbis-(3,5,5-trimethylhexylphosphat), Ethyldiphenylphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)-p-tolyl-phosphat, Tritolylphosphat, Trixylylphosphat, Trimesitylphosphat, Bis-(2-ethylhexyl)-phenylphosphat, Tris-(nonylphenyl)-phosphat, Bis-(dodecyl)-p-(tolyl)-phosphat, Tricresylphosphat, Triphenylphosphat, Di-butylphenylphosphat, p-Tolyl-bis-(2,5,5-trimethylhexyl)-phosphat, 2-Ethylhexyldiphenylphosphat. Besonders geeignet sind Phosphorverbindungen, bei denen jedes R ein Aryl-Rest ist. Ganz besonders geeignet ist dabei Triphenylphosphat, Trixylylphosphat sowie Trimesitylphos-

phat. Des weiteren können auch cyclische Phosphate eingesetzt werden. Besonders geeignet ist hierbei Diphenylpentaerythritol-diphosphat.

Bevorzugt ist auch Resorcinoldiphosphat.

Darüber hinaus können Mischungen unterschiedlicher Phosphorverbindungen verwendet werden.

Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% kautschukelastische Polymerisate enthalten.

Diese kautschukelastischen Polymerisate sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der DE-A 41 29 499 beschrieben.

Nur beispielhaft seien hier Pfropfkautschuke mit einem vernetzten, elastomeren Kern und einer Pfropfhülle aus Polystyrol genannt, EP- und EPDM-Kautschuke, Blockcopolymere und thermoplastische Polyester-Elastomere.

Auch im Handel sind entsprechende Produkte erhältlich, z. B. ein Polyoctylen der Bezeichnung Vestenamer® (Hüls AG), sowie eine Vielzahl geeigneter Blockcopolymere mit mindestens einem vinylaromatischen und einem elastomeren Block. Beispielhaft seien die Cariflex®-TR-Typen (Shell), die Kraton®-G-Typen (Shell), die Finaprene®-Typen (Fina) und die Europrene®-SOL-Typen (Enichem) genannt.

Bevorzugt werden Blockcopolymere verwendet.

Als Komponente G) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0 bis 35 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen enthalten.

Dies sind zum Beispiel Kohlenstoff- oder Glasfasern, Glasmatten, Glasseidenrovings oder Glaskugeln sowie Kaliumtitanatwhisker oder Aramidfasern, bevorzugt Glasfasern. Glasfasern können mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Die Einarbeitung dieser Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Bevorzugte Glasfasern enthalten eine Aminosilanschlichte.

Weiterhin können als Komponente G) noch amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat, gepulverter Quarz, Glimmer, Talkum, Feldspat oder Calciumsilicate eingesetzt werden.

Die Summe der Gew.-% der eingesetzten Komponenten beträgt stets 100.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können durch Mischen der Einzelkomponenten bei Temperaturen von 270 bis 350°C in üblichen Mischvorrichtungen, wie Knetern, Banbury-Mischern und Einschnellenextrudern, vorzugsweise jedoch mit einem Zweischneckenextruder erhalten werden. Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung notwendig. Die Abmischreihenfolge der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder gegebenenfalls auch mehrere Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen zeichnen sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit, eine hohe Steifigkeit und Zähigkeit aus. Sie eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien oder Formkörpern.

Beispiele

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt.

Komponente A)

Ein s-PS mit $M_w = 240\,200$, $M_w/M_n = 1,41$ und einem syndiotaktischen Anteil nach ^{13}C -NMR von $> 96\%$, das folgendermaßen hergestellt wurde:

In einem mit Stickstoff inertisierten Rundkolben wurden 2,0 mol Styrol (208,3 g) vorgelegt, auf 70°C erwärmt und mit 1,1 ml Methylaluminoxan (MAO)-Lösung der Firma Witco (1,53 molar in Toluol) versetzt. Anschließend versetzte man die Mischung mit 46,04 mg ($16,67 \cdot 10^{-5}$ mol) an Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethylat. Nun wurden weitere 9,8 ml der obengenannten MAO-Lösung hinzugegeben. Die Innentemperatur wurde auf 70°C einreguliert und man ließ 1 Stunde polymerisieren. Anschließend wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das erhaltene Polymere wurde mit Methanol gewaschen und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Die Molmassenverteilung wurde durch Hochtemperatur-GPC (Gelpermeationschromatographie) mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel bei 135°C bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mit engverteilten Polystyrolstandards.

Das Molekulargewicht M_w wurde durch GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel bei 120°C bestimmt.

Komponenten B)

Komponente B1)

Ein Polycaprolactam (PA 6) mit einer relativen Viskosität von 2,7 (gemessen als 1-gew.-%ige Lösung in 96-gew.-%iger H_2SO_4 bei 25°C) (Ultramid® B3 der BASF Aktiengesellschaft)

Komponente B2)

Ein Copolymer aus 30 Gew.-% Caprolactam, 50 Gew.-% Terephthalsäure und 20 Gew.-% Hexamethyldiamin (PA6/6T) mit einer relativen Viskosität von 2,4 (gemessen als 1-gew.-%ige Lösung in 96-gew.-%iger H_2SO_4 bei 25°C) (Ultramid® T KR 4350 der BASF Aktiengesellschaft)

Komponente C)

Ein modifizierter Polyphenylenether, hergestellt bei 300°C in einem Zweischnellenextruder durch Umsetzung von

- 5 c₁) 99 Gew.-% Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether mit $\eta_{\text{red}} = 0,48 \text{ dl/g}$ (bestimmt als 1-gew.-%ige Lösung in Chloroform bei 25°C) und
c₂) 1 Gew.-% Fumarsäure

Die Schmelze wurde entgast, extrudiert, strangförmig durch ein Wasserbad ausgetragen und granuliert.

10 Komponenten D)

Komponente D1)

Natriumbenzoat als Nukleierungsmittel

15

Komponente D2)

Trisnornylphenylphosphit (TNPP) als Antioxidans

20

Komponente D3)

Ein mit tert.-Butylgruppen sterisch gehindertes Phenol (Irganox® 3052 der Fa. Ciba Geigy) als Stabilisator

Komponenten E

25

Komponente E1)

Triphenylphosphat

30

Komponente E2)

Resorcinoldiphosphat

Komponente F)

35

Ein Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymer mit 29 Gew.-% Polystyrol (Kraton® G 1652 der Fa. Shell)

Komponente G)

40

Glasfasern mit einem Durchmesser von 10 µm (PBG 3544 der Fa. PBG)

Beispiele 1 bis 13: Herstellung der thermoplastischen Formmassen

Die Komponenten wurden auf einem Zweischnellenextruder (ZSK 30 der Firma Werner & Pfleiderer) bei einer Temperatur von 285°C gemischt, als Strang ausgetragen, abgekühlt und granuliert.

55 Anschließend wurde das getrocknete Granulat bei 290°C zu Rundscheiben (Dicke 2 mm, Durchmesser 60 mm), Flachstäben (127 mm × 12,7 mm × 1,6 mm) und Normkleinstäben (50 mm × 6 mm × 4 mm) verarbeitet und untersucht.

50

Vergleichsbeispiele V1 und V2

Es wurde wie in den Beispielen 1 bis 13 gearbeitet.

Die Schlagbiegeversuche (Charpy) zur Bestimmung der Schlagzähigkeit a_k wurden nach DIN 53 453 ungekerbt durchgeführt. Die Spritztemperatur betrug 290°C, die Formtemperatur 150°C und die Prüftemperatur 23°C.

55 Die Wärmeformbeständigkeit wurde durch Vicat-Erweichungstemperaturen nach DIN 53460 durchgeführt. Die Spritztemperatur betrug 290°C und die Formtemperatur 150°C.

Um die Flammfestigkeiten und das Abtropfverhalten zu messen, wurden die Flachstäbe nach UL-4294 beflammt.

60 Die Einstufung eines flammgeschützten Thermoplasten in die Brandklasse UL94 V0 erfolgt, wenn folgende Kriterien erfüllt sind:

Bei einem Satz von 5 Proben der Abmessungen 127 × 12,7 × 1,6 mm dürfen alle Proben nach zweimaliger Beflammung von 10 s Zeitdauer mit einer offenen Flamme (Höhe 19 mm) nicht länger als 10 s nachbrennen. Die Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen von 5 Proben darf nicht größer sein als 50 s. Es darf kein brennendes Abtropfen, vollständiges Abtrennen oder ein Nachglühen von länger als 30 s erfolgen. Die Einstufung in die Brandklasse UL-94 V1 erfordert, daß die Nachbrennzeiten nicht länger als 30 s sind und daß die Summe der Nachbrennzeiten von 10 Beflammungen von 5 Proben nicht größer als 250 s ist. Das Nachglühen darf nicht länger als 60 s dauern. Die übrigen Kriterien sind identisch mit den oben erwähnten. Eine Einstufung in

DE 195 35 400 A1

die Brandklasse UL 94 V2 erfolgt dann, wenn es bei Erfüllung der übrigen Kriterien zu UL-94 V1 zu brennendem Abtropfen kommt.

Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der thermoplastischen Formmassen sind in der Tabelle zusammengestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

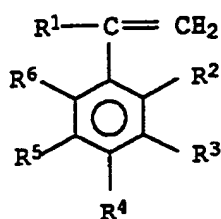
65

Bsp.	Zusammensetzung [Gew.-%]										a _n [kJ/m ²]	Vicat A [°C]	Vicat B [°C]	UL 94
A)	B1)	B2)	C)	D1)	D2)	D3)	E1)	E2)	F)	G)				
1	40	16,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	10	30	7,4	212,7	116,7	V-2
2	45	16,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	5	30	7,5	215,4	134,4	-
3	50	16,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	-	30	6,6	220,9	155,3	-
4	45	11,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	10	30	9,2	210,8	117,0	-
5	50	6,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	10	30	9,1	215,4	114,2	-
6	55	31,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	10	-	0,8	203,1	101,6	-
7	45	10,3	-	3	0,6	0,8	0,3	-	10	30	10,2	214,1	117,0	-
8	45	12,3	-	1	0,6	0,8	0,3	-	10	30	6,0	210,9	113,7	-
9	47,5	23,8	-	2	0,6	0,8	0,3	-	10	15	4,9	209,1	108,0	-
10	40	5,3	-	2	0,6	0,8	0,3	11	10	30	-	-	-	V-0
11	40	5,3	-	2	0,6	0,8	0,3	-	11	30	-	-	-	V-0
12	40	-	16,3	2	0,6	0,8	0,3	-	10	30	-	-	191,2	-
13	50	-	16,3	2	0,6	0,8	0,3	-	-	30	-	-	204,8	-
V1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	248,7	157,7	V-2
V2	56,3	-	-	2	0,6	0,8	0,3	-	10	30	-	-	109,1	-

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) 5 bis 97,8 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren mit syndiotaktischer Struktur,
 B) 2 bis 94,8 Gew.-% eines thermoplastischen Polyamids,
 C) 0,1 bis 50 Gew.-% eines mit polaren Gruppen modifizierten Polyphenylenethers,
 D) 0,1 bis 25 Gew.-% Zusatzstoffe oder Verarbeitungshilfsmittel oder deren Mischungen,
 E) 0 bis 20 Gew.-% eines Flammenschutzmittels,
 F) 0 bis 50 Gew.-% eines kautschukelastischen Polymerisats und
 G) 0 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- die Komponente A) in einer Menge von 15 bis 96,3 Gew.-%,
 die Komponente B) in einer Menge von 3 bis 84,3 Gew.-%,
 die Komponente C) in einer Menge von 0,2 bis 20 Gew.-%,
 die Komponente D) in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-%,
 die Komponente E) in einer Menge von 0 bis 18 Gew.-%,
 die Komponente F) in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-% und
 die Komponente G) in einer Menge von 0 bis 40 Gew.-%
 enthalten.
3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) aufgebaut ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel I



- in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:
- R^1 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl,
 R^2 bis R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{12} -Alkyl C_6 - bis C_{18} -Aryl, Halogen oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.
4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) ein thermoplastisches Polyamid mit einer relativen Viskosität von 2,0 bis 5,0 eingesetzt wird.
5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) aufgebaut ist aus
- c₁) 70 bis 99,95 Gew.-% eines Polyphenylenethers,
 c₂) 0 bis 25 Gew.-% eines vinylaromatischen Polymeren,
 c₃) 0,05 bis 5 Gew.-% mindestens einer Verbindung, die mindestens eine Doppel- oder Dreifachbindung und
 mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Carbonsäuren, Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureamide, Epoxide, Oxazoline oder Urethane enthält.
6. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
7. Fasern, Folien und Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als wesentliche Komponente.

- Leerseite -